

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-197837

(43)Date of publication of application : 09.11.1984

(51)Int.Cl.

G01N 21/35

(21)Application number : 58-071486

(71)Applicant : JAPAN SPECTROSCOPIC CO

(22)Date of filing : 25.04.1983

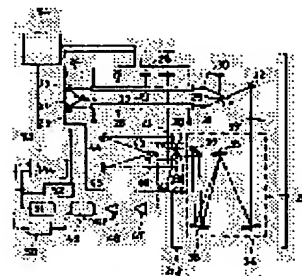
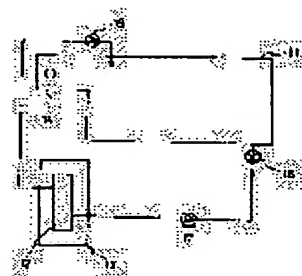
(72)Inventor : KOKUBU NOBUHIKO  
KURIHARA KOICHI

## (54) OPTICAL ISOTOPE GAS ANALYZING DEVICE

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain with high sensitivity a ratio of infrared absorption of  $^{13}\text{CO}_2$  to infrared absorption of  $^{12}\text{CO}_2$ , and to raise a stable performance by circulating air in a box (spectroscope), removing a disturbing component gas through a column containing an absorbent of a disturbing component, and controlling the temperature of a circulating gas through a thermostatic oven.

**CONSTITUTION:** Air of the inside is taken out from one end of a spectroscope 11 and fed in from the other end by a circulating pump 17. A column 12 containing an absorbent is incorporated on this way,  $\text{CO}_2$  in the air is absorbed and air from which  $\text{CO}_2$  is removed is circulated. Also, the column 12 containing the absorbent is put into a thermostatic oven 13 so that the temperature of the circulating air is kept constant. Light reflected from plane mirrors 39, 40 chops light in synchronization with a sector mirror 29, by a chopper 43 on the way of an optical path. An output of a detector 46 is amplified by a preamplifier and an amplifier, and automatic gain control is executed for an amplifier 48 so that a signal output of reference light always becomes a prescribed value. As a result, a signal output of sample light shows a variation proportional to an hourly variation of infrared absorption.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 特許公報(B2)

平3-31218

⑨ Int. Cl.<sup>5</sup>  
G 01 N 21/35識別記号 庁内整理番号  
Z 7458-2C

⑭ 公告 平成3年(1991)5月2日

発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 光学式同位体ガス分析装置

⑯ 特 願 昭58-71486

⑰ 公 開 昭59-197837

⑱ 出 願 昭58(1983)4月25日

⑲ 昭59(1984)11月9日

⑳ 発 明 者 国 分 信 彦 東京都八王子市石川町2967番地の5 日本分光工業株式会  
社内㉑ 発 明 者 栗 原 耕 一 東京都八王子市石川町2967番地の5 日本分光工業株式会  
社内

㉒ 出 願 人 日本分光工業株式会社 東京都八王子市石川町2967番地の5

㉓ 代 理 人 弁理士 丸山 幸雄

審 査 官 渡 辺 敏 章

㉔ 参 考 文 献 特開 昭50-118774 (JP, A)

1

## ㉕ 特許請求の範囲

1 測定試料である  $^{13}\text{CO}_2$  と参照試料である  $^{12}\text{CO}_2$  を導入して、光源からの光の吸収を測定するための試料セルと参照セルを有し、光学素子により光源からの光を2光路に分けて試料セルと参照セルを透過させ、別の光学素子により透過させた光を同一進行光路に導き、該同一進行光路の試料セル及び参照セルを透過した光の赤外波長域での吸収が等しくなるような異なる波長に分光手段により分光し、分光した光を検出器にて検出して、 $^{12}\text{CO}_2$  と  $^{13}\text{CO}_2$  の吸収の比を測定する炭素同位体ガス分析装置において、上記、光源、測定セル、参照セル、光学素子、分光手段、検出器等の各素子を、密閉ケース内に収納し、該密閉ケースと  $^{12}\text{CO}_2$  の吸収剤を収納したカラムの容器を、循環ポンプと管で連結し、密閉ケース内の空気を該ケースとカラムの容器の間で循環させることにより、密閉ケース内の空気中から  $^{12}\text{CO}_2$  を除去したことを特徴とする光学式炭素同位体ガス分析装置。

2 炭酸ガスの吸収剤を入れたカラムを恒温槽の中に入れて一定温度としたことを特徴とする特許請求の範囲1の光学式炭素同位体ガス分析装置。

2

## 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

各種の安定同位体、例えば  $^2\text{H}$ 、 $^{15}\text{N}$ 、 $^{18}\text{O}$ 、 $^{13}\text{C}$  などが標識として用いられ、これらのトレーサー利用は、農学、医学などの分野で分析手段として広く利用されている。

本発明は、これら同位体のうち  $^{13}\text{C}$  を標識した化合物を試料に投与し、これらより得られる目的物を  $^{13}\text{CO}_2$  の気体とし、 $^{12}\text{CO}_2$  と  $^{13}\text{CO}_2$  との光の吸収のちがいにより各種試料の分析を行う装置に関するものである。

これは、例えば炭素の同位体で標識した化合物を生体に投与した後、最終代謝産物である呼気中二酸化炭素中の標識二酸化炭素を測定したり、血液等を燃焼させてこの燃焼ガスの測定する方法に用いられ、あるいは植物の光合成の特性解析、あるいは炭素同位体標識化学成分を土壌に添加し、植物の取り込んだ  $^{13}\text{C}$  の解析など各方面に利用されるものである。

## 20 従来技術

放射性同位体である  $^{14}\text{C}$  をラベルした化合物を試料に投与し、シンチレーションカウンターによりトレーサー測定を行っていたが、放射性同位体の取り扱いの点で難点があり、安定同位体  $^{13}\text{C}$  を

トレーサーとして用いた測定法が望まれていた。

そこで安定同位体  $^{13}\text{C}$  を標識した化合物を試料に投与し、これより得られる目的物を  $^{13}\text{CO}_2$  とし、 $^{12}\text{CO}_2$  と  $^{13}\text{CO}_2$  との比を質量分析計により求める方法が開発されて来た。

しかしながら、質量分析装置を用いて測定を行う方法は、真空系を必要とし、装置の取り扱い、保守の困難性、分析結果の解析の複雑性、あるいは高価格という欠点のため、安易に使用できない問題があった。

かかる問題を解決するため、安定同位体  $^{13}\text{CO}_2$  と  $^{12}\text{CO}_2$  との光の吸収のちがいによる測定方法を発明し、特願昭51-11563号、特願昭51-116564号として出願をした。

特願昭51-11563号においては、 $^{13}\text{CO}_2$  と  $^{12}\text{CO}_2$  の比を測定するのに、自然界存在中での  $^{13}\text{CO}_2$  と  $^{12}\text{CO}_2$  の存在比での赤外吸収量が等しくなる波数 ( $^{12}\text{CO}_2$  は  $2390\text{ cm}^{-1}$ 、 $^{13}\text{CO}_2$  は  $2270\text{ cm}^{-1}$ ) で、両者の吸収強度の測定を行なう方法が開示されている。又特願昭651-116564号においては、自然界存在中での  $^{13}\text{CO}_2$  と  $^{12}\text{CO}_2$  存在比で赤外吸収量が等しくなるように長短2本のセルを設け、 $^{13}\text{CO}_2$  の変化を測定する方法が開示されている。

$^{13}\text{C}$  の自然界存在比は  $^{12}\text{C}$  の約1%であり  $^{13}\text{CO}_2$  の赤外吸収は  $^{12}\text{CO}_2$  に比較して  $70\text{ cm}^{-1}$  の同位体シフトを生じ、その吸収量も  $^{12}\text{CO}_2$  に比較してきわめて小さいため、 $^{13}\text{CO}_2$  の赤外吸収対  $^{12}\text{CO}_2$  の赤外吸収比を感度良く測定することが非常に重要な技術となる。

ところで、この感度を制限する大きな問題は光源から検知器までの光の光路に存在する空気中の  $\text{CO}_2$  のために吸収がおこり光源のエネルギー損失がおこり S/N比をいちぢるしく悪くする。従つて、光学系を箱の赤に入れ、箱中の  $\text{CO}_2$  のガスを取り除くため箱のなかを真空にすることによりセル以外の光路に存在する  $\text{CO}_2$  による吸収をなくし、S/Nの良好な測定が期待できる。

しかしながら、箱(分光器)を真空もれのないようにし、しかも分光器内部を減圧にして分光器のゆがみを生じさせないためには極めて頑丈なケースを必要とし、しかも光学系の調整は非常に大変になる。更に温度の変化により光学素子の位置がずれ、 $^{12}\text{CO}_2$  と  $^{13}\text{CO}_2$  のベースライン、ある

いはスバンドリフトが生じ感度を高めるのに限界があった。

#### 発明の目的

本発明の目的は、 $^{13}\text{CO}_2$  および  $^{12}\text{CO}_2$  が感度  
5 良く測定でき、しかも安定した性能の良い炭素同位体ガス分析装置を提供することにある。

#### 発明の構成

光学式炭素同位体ガス分析装置は、測定試料である  $^{13}\text{CO}_2$  と参照試料である  $^{12}\text{CO}_2$  を導入して、  
10 光源からの光の吸収を測定するための試料セルと参照セルを有し、二枚の反射鏡光学素子により、光源からの光を2光路に分けて試料セルと参照セルを透過させ、セクターミラーで試料セル側の光と参照セル側の光を交互に同一進行光路に導き、  
15 該光を分光器に入射させ、試料セル及び参照セルを透過した光の赤外波域での吸収が等しくなるような異なる波長に分光し、それぞれに対応する別々の出射スリットを出射させ、出射光を光学素子により1個の検出器に照射させ、 $^{12}\text{CO}_2$  と  
20  $^{13}\text{CO}_2$  の吸収の比を、参照セルを透過した出力信号が一定になるように自動利得制御方式を採用することによつて測定することにより測定原理が成り立ち、前記の目的を達成するため、光源、測定セル、基準セル、光学素子、分光手段、検出器等の各素子を密閉ケース箱(分光器)に収納し、この密閉ケースと  $^{12}\text{CO}_2$  の吸収剤を収納したカラムの容器を循環ポンプと管で連結し、密閉ケース内の空気を該ケースとカラムの容器のあいだで循環させることにより、密閉ケース内の空気中から  
30  $^{12}\text{CO}_2$  を除去するように構成されている。

#### 実施例

以下本発明の好適な実施例を図面に沿つてさらに詳しく説明する。

第1図に示すように  $\text{CO}_2$  の赤外吸収は  $2350\text{ cm}^{-1}$  付近にあり、P-branchとR-branchからなつて  
35 いる。 $^{12}\text{CO}_2$  は  $2390\text{ cm}^{-1}$  から  $2290\text{ cm}^{-1}$  に、 $^{13}\text{CO}_2$  は  $2320\text{ cm}^{-1}$  から  $2290\text{ cm}^{-1}$  に吸収がある  $70\text{ cm}^{-1}$  の同位体シフトが生じる。この  $^{13}\text{CO}_2$  の同位体の赤外吸収と  $^{12}\text{CO}_2$  の赤外吸収の比を測定する  
40 光学式炭素同位体ガス分析装置である。

第2図は、本発明による同位体ガス分析装置の構成図である。

11は箱(分光器)である。12は吸収剤カラムである。13は恒温槽、14は光源、15、1

5

6

6はバルブ、17は循環ポンプである。

11の分光器の一端より内部の空気を取り出し循環ポンプ17で他端より送入する。この途中に吸収剤（ソーダライム）を入れた塔12を組み入れ空気中のCO<sub>2</sub>を吸収させCO<sub>2</sub>が除かれた空気を循環させる。さらに吸収剤の入った塔（コラム）12を恒温槽13の中に入れ循環する空気の温度を一定に保つようにする。

本発明の光学系及び電気系の全体図を第3図に示す。

21は光源、22、23は凹面鏡、24は光源の電源、25は試料セル、26は参照セル、27はチョツパのモーターで、29のセクターミラー及び43のチョツパを同期させて回転させている。30、31は両セルからの光をセクターミラーで交互に切り換った後光路が一定になるようにするミラー、211は、凹面鏡34、36、回折格子35で、光を別々の波長でスリット38に出射するようにしてある。平面鏡39、40でそれぞれ出射光を検出器46に入射するように平面鏡41、42凹面鏡44、45で焦光される光学系になっている。平面鏡39、40から反射された光は光路途中にチョツパ43で、セクターミラー29と同期して光をチョツピングするように構成されている。

212は、各素子を収納した密閉ケースであり、第2図の11の箱（分光器）に対応している。第3図では、第2図の吸収剤コラム12、恒温槽13や配管を省略してある。

検出器46の出力は、前置増巾器、増巾器で増巾され、参照光の信号出力が常に一定値になるように自動利得制御が増巾器48に行なわれる。その結果、試料光の信号出力は赤外吸収の時間的変化に比例した変化を示す。49は、自動利得制御を行うサンプルホールド回路であり、その出力が対数増巾器50、51で増巾され、二本のペン記録器に記録され、同じ信号がデータープロセッサ

ーで処理される。54は<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>を試料より発生させる燃焼装置で試料セル25に<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>のガスが流れるようになっている。

発明の効果

光学系を入れてある箱（ケース）の中に存在する自然界の炭酸ガス300ppmを除くことにより、2300cm<sup>-1</sup>付近の参照セル以外の光路中の炭酸ガス吸収をなくす方法である従来のケース内を真空に減圧する方法で、<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>が4%存在する炭酸ガスを試料セルに導入した場合のドリフトを調べるため出力を記録したものを第4図に示す。

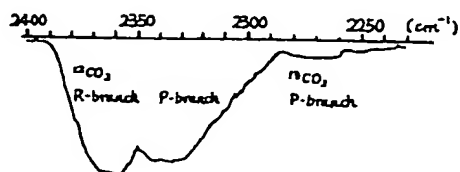
同じく本発明によるドリフトを調べた出力を記録したものを第5図に示す。横軸は時間、縦軸は出力値を示す。これより従来方法では、ベースラインの変動係数は0.3%であるのに比較し、本発明を用いた装置では0.03%となり、安定性が約1桁良くなっている。

これは、光学系を入れてある箱（ケース）を真空にするとケースの歪みが生じドリフトが大きくなる。又ケースの環境の温度変化があると温度変化による歪みがやはりドリフトを大きくするため、温度変化が少ない事が条件であつた。本発明の装置は、ケース内は常圧のためケースの歪みが生ぜず、又吸収剤を入れた塔を恒温槽の中に入れて、炭酸ガスを除かれた空気が一定温度でケース内を循環するため、室内の温度変化にも耐えることができ、充分実用に供する装置となつた。

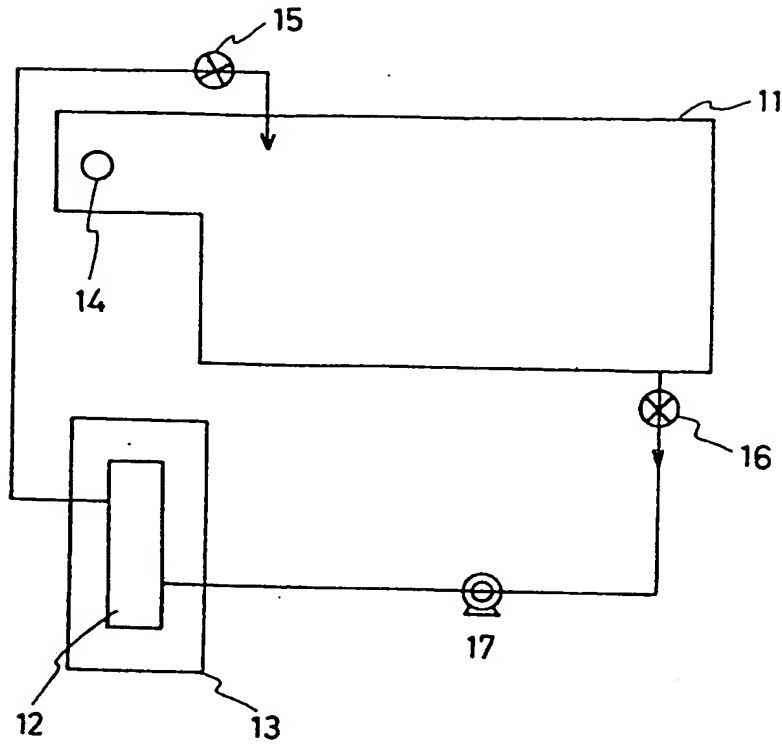
図面の簡単な説明

第1図は自然界存在比で<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>と<sup>12</sup>CO<sub>2</sub>が存在している場合の二酸化炭素の吸収スペクトルを示す図であり、第2図は本発明の実施するための模式図である。第3図は、本発明の光学系及び電気系の実施例を示し、第4図はケース内を真空に減圧した場合の出力変動を示す図であり第5図は、本発明を用いた場合の出力変動を示す図である。

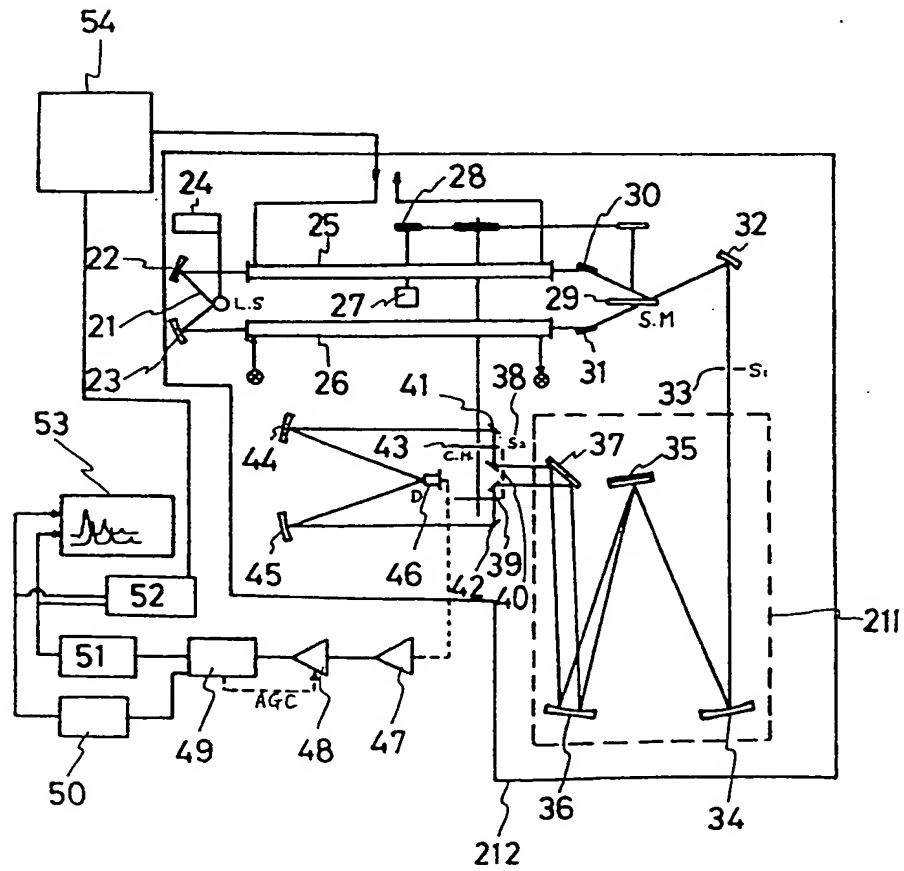
第1図



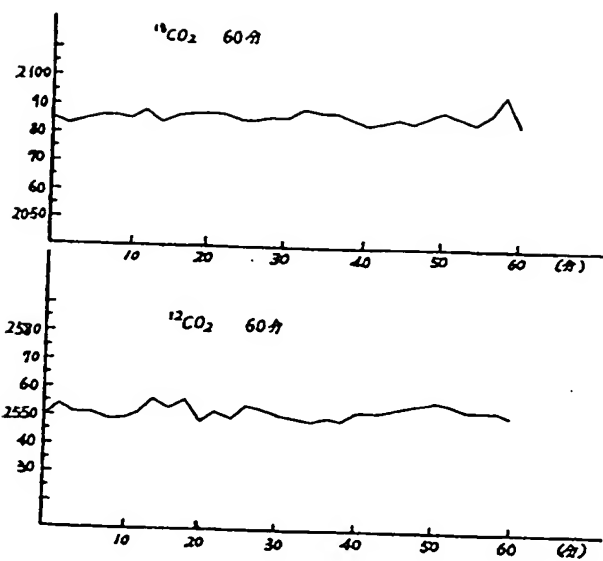
第 2 図



第 3 図



第 4 图



第 5 图

